



REC'D 25 NOV 2004

WIPO

PCT

EP04/10062

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 41 615.3
Anmeldetag: 10. September 2003
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin
IPC: C 07 C 209/48

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kahle

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von meta-Xylylendiamin durch Hydrierung von Isophthalodinitril.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine 15 bis 75 Gew.-%ige Lösung von Phthalodinitril in NMP eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei Temperaturen von 40 bis 150°C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung an einem Katalysator enthaltend Ni, Co und/oder Fe, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung an einem Mangan-dotierten Cobalt-Vollkatalysator durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydrierung eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation von NMP, gegebenenfalls Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtersiedender Nebenprodukte über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf erfolgt.
9. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylylendiamin nach der Destillation zur weiteren Reinigung mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert wird.
10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Extraktion Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.



Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril in Gegenwart eines Heterogenkatalysators.

10 Xylylendiamin (Bis(aminomethyl)benzol) ist ein nützlicher Ausgangsstoff, z.B. für die Synthese von Polyamiden, Epoxyhärtern oder als Zwischenstufe zur Herstellung von Isocyanaten.

Die Synthese von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril ist bekannt.

15 Die Bezeichnung „Xylylendiamin“ (XDA) umfasst die drei Isomere ortho-Xylylendiamin, meta-Xylylendiamin (MXDA) und para-Xylylendiamin.

Der Begriff „Phthalodinitril“ (PDN) umfasst die drei Isomere 1,2-Dicyanbenzol = o-Phthalodinitril, 1,3-Dicyanbenzol = Isophthalodinitril = IPDN und 1,4-Dicyanbenzol = Terephthalodinitril.

20 Die Phthalodinitrile sind Feststoffe (z.B. schmilzt Isophthalodinitril (IPDN) bei 161°C) und weisen relativ schlechte Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln auf.

25 Als Lösungsmittel für die Hydrierung von Nitrilen zu primären Aminen werden in der Literatur hauptsächlich Alkohole und cyclische Ether gelehrt.

30 EP-A1-1 209 146 (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Nitrilen zu primären Aminen an spezifischen Raney-Katalysatoren. Als Lösungsmittel werden Alkohole, Amine, Amide wie NMP und Dimethylformamid (DMF), Ether und Ester genannt.

WO-A-98/09947 (Du Pont) beschreibt die Hydrierung von 2-Methylglutaronitril in Gegenwart zahlreicher möglicher Lösungsmittel, u.a. NMP (vgl. Anspruch 2).

35 Als Lösungsmittel für die Hydrierung von PDN werden z.B. in JP-A-2002 205980, WO-A-2000/046179, JP-A-54 041 804 und JP-B-54 037 593 Alkohole, insbesondere Methanol, beschrieben.

Nachteilig am Einsatz von Methanol (Löslichkeit von IPDN bei 60°C: 18 Gew.-%) ist, dass methyliertes XDA als Nebenprodukt auftritt.

40 CN-A-1 285 343 (Derwent Abstract WP2001317563) (China Petrochem. Corp.) beschreibt den Einsatz von Aminen als Lösungsmittel für die Hydrierung von PDN.

US-A-4,482,741 (UOP) beschreibt den Einsatz von MXDA als Lösungsmittel.
In MXDA beträgt die Löslichkeit von IPDN bei 70°C ca. 20 Gew.-%.

- 5 EP-A-538 865 und US 4,247,478 lehren die Verwendung von Ethern, wie Dioxan, THF und Diglyme, als Lösungsmittel für die Hydrierung von PDN.

10 In THF ist die Löslichkeit von IPDN mit knapp 19 Gew.-% bei 60°C zwar befriedigend, nachteilig an Ethern als Lösungsmittel ist jedoch deren Neigung zur Bildung von unerwünschten Peroxiden.

15 EP-A2-1 193 247 und EP-A1-1 279 661 (beide Mitsubishi Gas Chem. Comp.) betreffen ein Verfahren zur Reinigung von Isophthalodinitril (IPDN) bzw. ein Verfahren zur Herstellung von reinem XDA.

EP-A2-1 193 247 offenbart die Hydrierung von IPDN in Gegenwart von NH₃ und einem Lösungsmittel (vgl. Figur 1).

20 In EP-A1-1 279 661 werden als Lösungsmittel für die Hydrierung aromatische Kohlenwasserstoffe und gesättigte Kohlenwasserstoffe offenbart (Spalte 7, Absatz [0038]).

25 EP-A2-1 193 244 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von XDA durch Hydrierung von Phthalodinitril, welches in einem C₆-C₁₂ aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Xylol, Mesitylen und Pseudocumol, gelöst ist (Spalten 5-6, Absatz [0027] und [0028]; Spalte 6, Absatz [0032]).

30 Nachteilig an Lösungsmitteln wie m-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol ist deren geringes Lösungsvermögen für Phthalodinitril, insbesondere IPDN:

In m-Xylol und Mesitylen ist IPDN bei z.B. 60°C zu weniger als 5 Gew.-% und in Pseudocumol zu 8,5 Gew.-% löslich. Vergleiche Beispiel 4 (unten).

35 US-A-3,069,469 (California Research Corp.) lehrt als Lösungsmittel zur Hydrierung von aromatischen Nitrilen, wie PDN, aromatische Kohlenwasserstoffe, Xylol, Dioxan und aliphatische Alkohole.

40 DE-A-21 64 169 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt auf Seite 6, letzter Absatz, die Hydrierung von IPDN zu MXDA in Gegenwart eines Ni- und/oder Co-Katalysators in Ammoniak als Lösungsmittel.

3

Auch GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG) offenbart die Verwendung von Ammoniak als Lösungsmittel in der Hydrierung von PDN.

5 Die Handhabung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel und Lösungen in Ammoniak erfordert spezielle Druckapparaturen, die nicht immer bereitstehen.

10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von hoch reinem Xylylendiamin, insbesondere meta-Xylylendiamin, mit hoher Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden, welches bei mit den Verfahren des Stands der Technik vergleichbaren Durchsätzen aufgrund verringerter Lösungsmittelströme, inkl. Rückführströme, verkleinerte Apparate und Maschinen ermöglicht.

15 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile durch den Einsatz von NMP als Lösungsmittel behoben werden können. In NMP wurde eine Löslichkeit für IPDN von 26 Gew.-% bei 60°C gefunden. Vergleiche Beispiel 4 (unten).

20 Außerdem wurde gefunden, dass Lösungen von PDN, insbesondere IPDN, in NMP besonders thermostabil sind (z.B. bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 200°C über einen Zeitraum von 11 Stunden).

25 Demgemäss wurde ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril in Gegenwart eines Heterogenkatalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrierung in Gegenwart von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel durchgeführt wird.

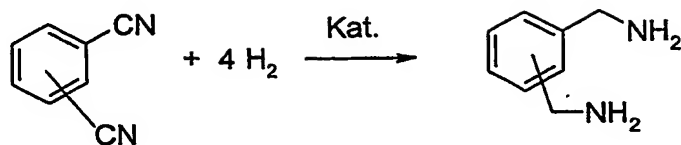
30 Bevorzugt findet das erfindungsgemäße Verfahren Anwendung zur Herstellung von meta-Xylylendiamin (MXDA) durch Hydrierung von Isophthalodinitril (IPDN).

35 Das im Verfahren als Edukt eingesetzte PDN kann in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation des entsprechenden Xylol-Isomers synthetisiert werden. Solche Syntheseverfahren sind z.B. in den BASF-Patentanmeldungen EP-A-767 165, EP-A-699 476, EP-A-222 249, DE-A-35 40 517 und DE-A-37 00 710, in den eingangs erwähnten Anmeldungen EP-A2-1 193 247, EP-A1-1 279 661 und EP-A2-1 193 244 (alle Mitsubishi Gas Chem. Comp.) sowie in den fünf parallelen BASF-Patentanmeldungen zur Herstellung von XDA mit gleichem Anmeldetag beschrieben.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt ausführen:

Für die Hydrierung des Phthalodinitrils zum entsprechenden Xylylendiamin (o-, m- bzw. p-Xylylendiamin) nach der Gleichung

4



- 5 wird das PDN in NMP gelöst. Zur Erhöhung der Geschwindigkeit des Auflöserns und/oder zur Erhöhung der Menge an gelöstem PDN kann der Lösungsvorgang bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 50 bis 145°C, erfolgen.

- 10 Auch kann eine Lösung von PDN in NMP, die in einem Quench-Schritt bei der Ammonoxidation des entsprechenden Xylol-Isomers erhalten wurde, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren 15 bis 75 Gew.-%ige, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%ige, Lösungen von PDN, besonders IPDN, in NMP eingesetzt.

- 15 Zur Herstellung der Lösung wird im allgemeinen technisches NMP mit einer Reinheit > 99 Gew.-%, insbesondere > 99,5 Gew.-%, eingesetzt.

- 20 Bevorzugt kann aus dem Verfahren zurückgewonnenes NMP eingesetzt werden. Hier kann die Reinheit des NMPs auch ≤99 Gew.-%, z.B. 90-98 Gew.-%, betragen, insbesondere dann, wenn es sich nicht um verfahrensfremde Substanzen (also u.a. um Wasser, Ammoniak, o-, m- oder p-Methyl-benzylamin, Benzylamin, Xylylendiamin) als Verunreinigungen handelt.

- 25 Für die Hydrierung des Phthalodinitrils zum entsprechenden Xylylendiamin (o-, m- bzw. p-Xylylendiamin) wird der Lösung besonders bevorzugt Ammoniak, bevorzugt in flüssiger Form, zugefügt.

- 30 Das Gewichtsverhältnis im Frischzulauf von Dinitril zu Ammoniak beträgt hierbei im allgemeinen 1 : 0,5 bis 1 : 15, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5.

- 35 Für die Hydrierung können die dem Fachmann für diese Umsetzung bekannten Katalysatoren und Reaktoren (z.B. Festbett- oder Suspensionsfahrweise) sowie Verfahren (kontinuierlich, halbkontinuierlich (Semibatch), diskontinuierlich (Batch)) angewendet werden.

Bei der Katalysatorfestbettfahrweise ist sowohl die Sumpf- als auch die Rieselfahrweise möglich. Bevorzugt ist eine Rieselfahrweise.

5

Der Hydrierreaktor kann in geradem Durchgang gefahren werden. Alternativ ist auch eine Kreislauffahrweise möglich, bei der ein Teil des Reaktorausstrages an den Reaktoreingang zurückgeführt wird, bevorzugt ohne vorherige Aufarbeitung des Kreislaufstromes. Damit lässt sich eine optimale Verdünnung der Reaktionslösung erreichen, was sich günstig auf die Selektivität auswirkt. Insbesondere kann der Kreislaufstrom mittels eines externen Wärmeübertragers auf einfache und kostengünstige Weise gekühlt und somit die Reaktionswärme abgeführt werden. Der Reaktor lässt sich dadurch auch adiabatisch betreiben, wobei der Temperaturanstieg der Reaktionslösung durch den gekühlten Kreislaufstrom begrenzt werden kann. Da der Reaktor selbst dann nicht gekühlt werden muss, ist eine einfache und kostengünstige Bauform möglich. Eine Alternative stellt ein gekühlter Rohrbündelreaktor dar.

Als Katalysatoren können die im Stand der Technik bekannten Heterogenkatalysatoren zur Hydrierung von aromatischen Nitrilen eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Katalysatoren, die Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, enthalten.

Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Raney-Nickel, Raney-Cobalt, Co-Vollkontakt, Titan-dotiertes Cobalt auf Träger (JP-A-2002 205980), Ni auf SiO_2 -Träger (WO-A-2000/046179), Co/Ti/Pd auf SiO_2 -Träger (CN-A-1 285 343, CN-A-1 285 236) und Nickel und/oder Cobalt auf Zirkoniumdioxid-Träger (EP-A1-1 262 232).

Besonders bevorzugte Katalysatoren sind die in EP-A1-742 045 (BASF AG) offenbarten Cobalt-Vollkontakte, dotiert mit Mn, P, und Alkalimetall (Li, Na, K, Rb, Cs).

Die katalytisch aktive Masse dieser Katalysatoren besteht vor der Reduktion mit Wasserstoff aus 55 bis 98 Gew.-%, insbesondere 75 bis 95 Gew.-%, Cobalt, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor, 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan und 0,05 bis 5 Gew.-% Alkalimetall, insbesondere Natrium, jeweils berechnet als Oxid.

Die Reaktionstemperaturen der Hydrierung liegen im allgemeinen bei 40 bis 150°C, bevorzugt bei 40 bis 120°C.

Der Absolutdruck beträgt bei der Hydrierung im allgemeinen 40 bis 250 bar, bevorzugt 100 bis 210 bar.

Isolierung des XDAs:

Nach der Hydrierung wird das NMP und gegebenenfalls der eingesetzte Ammoniak abdestilliert.

Bevorzugt erfolgt eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation leichtersiedender Nebenprodukte (bei gleichem Druck) über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf.

- 5 Besonders bevorzugt ist die Fahrweise, in der man nach der Hydrierung das NMP, gegebenenfalls Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtsiedende Nebenprodukte über Kopf abdestilliert und danach schwerersiedende Verunreinigungen vom Xylylendiamin destillativ über Sumpf abtrennt.
- 10 In einer besonderen Ausführungsform kann die Abtrennung leichter- und schwerersiedender Nebenprodukte auch in einer Seitenabzugs- oder Trennwandkolonne erfolgen, wobei reines Xylylendiamin über einen flüssigen oder gasförmigen Seitenabzug gewonnen wird.

- 15 Je nach gewünschter Reinheit wird das Produkt (XDA) zusätzlich mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, ganz besonders Cyclohexan oder Methylcyclohexan, extrahiert.

- 20 Diese Reinigung durch Extraktion kann z.B. gemäß DE-A-1 074 592 (BASF AG) erfolgen.

Beispiele

25 Beispiel 1

- Ein für die Sumpffahrweise geeigneter Reaktor mit einem Reaktorvolumen von 70 ml wurde mit einem Cobalt-Vollkontakt (dotiert mit Mn, P, Na), 4 mm Stränge, gefüllt. Am unteren Ende des Reaktors wurde eine 27 Gew.-%ige-Lösung (bei 60°C) von IPDN in NMP eingeleitet. Wasserstoff und Ammoniak wurden ebenfalls von unten eingeleitet. Bei einem stündlichen Zulauf von 70 ml Dinitril-NMP-Lösung, 90 g Ammoniak pro Stunde, wurde ein Wasserstofffluss von 20 l/h (Volumenangabe unter Normalbedingungen) eingestellt. Der Reaktordruck betrug 190 bar (abs.). Man erhielt MXDA in 95 %iger Selektivität bei Vollumsatz des eingesetzten IPDNs.

35

Beispiel 2

- Ein für die Sumpffahrweise geeigneter Reaktor mit einem Reaktorvolumen von 70 ml wurde mit einem Cobalt-Vollkontakt (dotiert mit Mn, P, Na), 4 mm Stränge, gefüllt. Am unteren Ende des Reaktors wurde eine 27 Gew.-%ige-Lösung (bei 60°C) von IPDN in

40

- 5 NMP bei 80°C eingeleitet. Wasserstoff und Ammoniak werden ebenfalls von unten eingeleitet. Bei einem stündlichen Zulauf von 70 ml Dinitril-NMP-Lösung, 54 g Ammoniak pro Stunde und einem Wasserstofffluss von 20 l/h (Volumenangabe unter Normalbedingungen) wurde bei einem Reaktordruck von 190 bar (abs.) ein Flüssigkeitsumlauf von 100 ml/h eingestellt. Man erhielt MXDA in 95 %iger Selektivität bei Vollumsatz des eingesetzten IPDNs.

Beispiel 3

- 10 Eine Mischung bestehend aus 15 Gew.-% IPDN und 85 Gew.-% NMP, die aus den reinen Komponenten zusammengemischt wurde, wurde in einem kontinuierlich betriebenen 70 ml-Rohrreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 80°C und 190 bar hydriert. Über den Katalysator wurden stündlich 140 g IPDN-Lösung sowie 72 g Ammoniak geleitet. Die Ausbeute an MXDA betrug 96 % bezogen auf eingesetztes IPDN.

15

Beispiel 4

- 20 Die in den o.g. Beispielen genannten Umsetzungen können auch in einem Rohrreaktor mit einem Volumen von 1 m³, adiabatisch und in Rieselfahrweise, unter Einsatz einer Lösung von IPDN in NMP (Konzentration: 27 Gew.-% bei 60°C), bei 50 bis 250 bar, einer Reaktionstemperatur von 60 bis 120°C, in Gegenwart von 10 bis 40 Moläquivalenten Frisch-NH₃ (pro mol IPDN), in Gegenwart von Co-, Fe- und/oder Ni-Katalysatoren, sowohl in Kreislauffahrweise als auch im geraden Durchgang durchgeführt werden.

25

Beispiel 5

Untersuchungen zur Löslichkeit von IPDN in verschiedenen Lösungsmitteln

- 30 Die Löslichkeit von IPDN in NMP beträgt bei 60°C ca. 26 Gew.-% und bei 90°C ca. 41 Gew.-%.

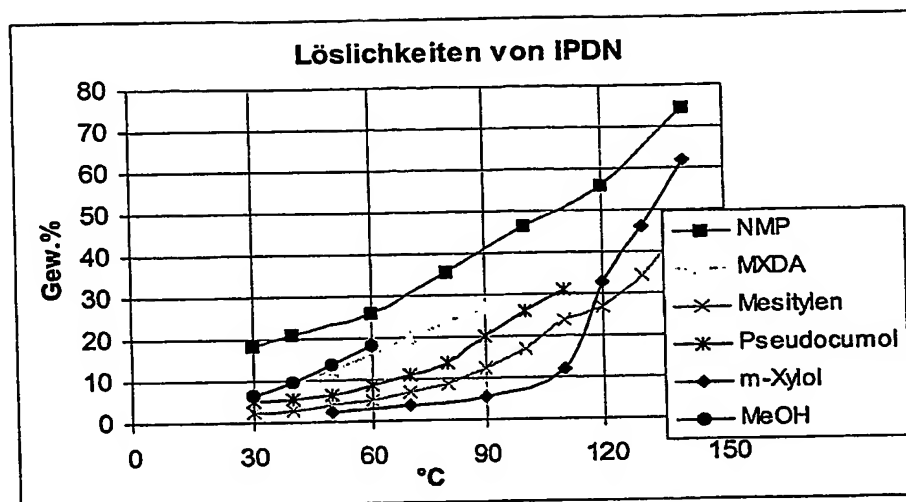
Pseudocumol erreicht bei 90°C lediglich eine Löslichkeit von 20 Gew.-% und Mesitylen lediglich von 12 Gew.-%.

35

Bei 60°C liegt die Löslichkeit von IPDN in Mesitylen oder Pseudocumol jeweils unter 10 Gew.-%.

- 40 Weitere Ergebnisse der Untersuchungen zur Löslichkeit von IPDN in verschiedenen Lösungsmitteln sind in der beigefügten Grafik dargestellt.

Grafik 1/1



Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin

Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalodinitril in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei die Hydrierung in Gegenwart von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel durchgeführt wird.